

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年12月13日 (13.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/94009 A1(51) 国際特許分類⁷:
38/00, C22B 7/00, 23/00, 34/22

B01J 23/88,

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小山博紀 (KOYAMA, Hiroki) [JP/JP]. 斉藤 徹 (SAITO, Toru) [JP/JP]. 岩田好喜 (IWATA, Yoshiki) [JP/JP]. 中岡哉徳 (NAKAOKA, Chikanori) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県戸田市新曽南三丁目17番35号 株式会社 ジャパンエナジー内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/04802

(22) 国際出願日:

2001年6月7日 (07.06.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(74) 代理人: 川北喜十郎 (KAWAKITA, Kijuro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿五丁目1番15号 新宿MMビル Tokyo (JP).

(30) 優先権データ:

特願2000-171427 2000年6月8日 (08.06.2000) JP
特願2000-218139 2000年7月19日 (19.07.2000) JP

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:

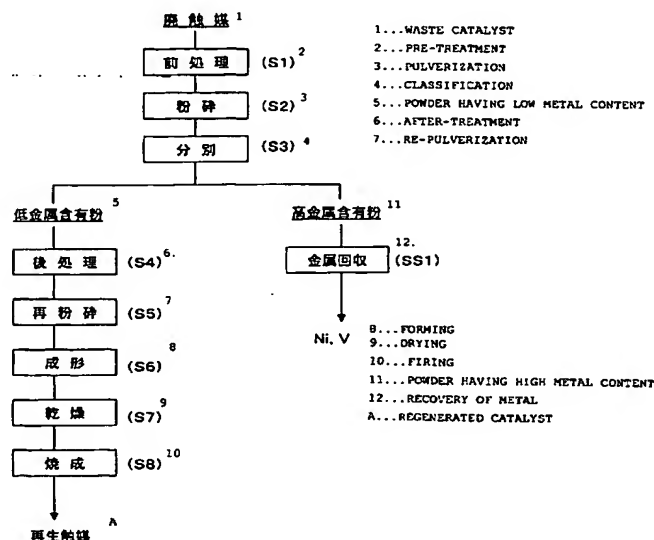
— 国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (jp).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR USE IN HYDRO-REFINING AND METHOD FOR RECOVERING METAL

(54) 発明の名称: 水素化精製に用いる触媒の製造方法及び金属回収方法



(57) Abstract: A method for preparing a catalyst, wherein a hydro-refining catalyst (a waste catalyst) which has been used in hydro-refining and is reduced in activity is heat-treated (S1) and then pulverized to give a regenerated powder (S2), the regenerated powder is classified according to the content of a metal (S3), is formed (S6), is dried (S7), and is fired (S7), to thereby provide a regenerated catalyst which has a pore volume of pores having a pore diameter of 50 to 2000 nm of 0.2 ml/g or more and has a pore volume of pores having a pore diameter not less than 2000 nm of 0.1 ml/g or more; and a method for

[続葉有]

WO 01/94009 A1



recovering a metal, wherein a heavy oil containing vanadium and nickel in an amount of 45 wt ppm or more in terms of a total metal content is subjected to hydrogenation demetallization using the above regenerated catalyst, and then vanadium and nickel are recovered from the regenerated catalyst used (SS1). The method for preparing a catalyst allows the preparation of a regenerated catalyst having high activity from a waste catalyst, and the method for recovering a metal allows the recovery of the metal components through hydrogenation demetallization with good efficiency.

(57) 要約:

水素化精製触媒を用いて重質油を水素化精製する。活性が低下した水素化精製触媒（廃触媒）を加熱処理し（S1）、粉碎して再生粉を得る（S2）。この再生粉を、金属含有量に応じて分別し（S3）、成形し（S6）、乾燥（S7）及び焼成（S7）して細孔直径50～2000nmの細孔容量が0.2ml/g以上、細孔直径2000nm以上の細孔容量が0.1ml/g以下の再生触媒を製造する。この再生触媒を用いて、バナジウムおよびニッケルを合計の金属元素分として45重量ppm以上含む重質油を水素化脱メタルし、使用した再生触媒からバナジウムおよびニッケルを回収する（SS1）。水素化精製によりメタル分を効率よく回収するとともに、廃触媒を再利用して、高い反応活性を示す再生触媒を製造することができる。

水素化精製に用いる触媒の製造方法及び金属回収方法

技術分野

本発明は、石油留分の水素化精製に用いられた廃触媒を用いて再生触媒を製造し再利用する方法に関する。また、石油留分中に含まれるバナジウムなどのメタル分を水素化精製により回収する方法に関する。

背景技術

一般に、水素化精製触媒は、アルミナなどの多孔質の担体に、モリブデンなどの水素化活性金属成分を担持して製造される。水素化精製により、石油留分中の硫黄分、窒素分、バナジウムなどのメタル分などが低減される。水素化精製は、触媒の存在下で、炭化水素油と水素を接触させ、含硫黄化合物などの含ヘテロ化合物を分解して、硫化水素、アンモニアなどとして分離する。

水素化精製を長時間継続すると、触媒細孔内にコーク分やメタル分が析出して触媒活性が低下する。特に炭化水素油が重質油の場合にはこの劣化が著しい。このため、使用されて触媒活性の低下した脱硫触媒は、廃触媒として取り出され、新品の触媒と交換される。取り出された廃触媒は、油分を除去し、場合によってはバナジウム、モリブデンなどのメタル分が回収された後、埋め立てにより廃棄物として処理することができる。メタル分を回収した残部のアルミナを硫酸アルミニウムの原料など触媒以外の用途に利用することもある。バナジウムなどのメタル分の析出が少ない廃触媒は、コーク分を除去した後、触媒として再利用することもある。また、メタル分を溶解して取り出した後に触媒として再利用することもある。

しかしながら、従来の再利用方法により得られる触媒は、新品の触媒に比較して触媒活性が低下している。またコークを除去するための焼成などの処理により、機械的強度も低下している。機械的強度の低下のため、触媒を反応器に再充填する時

に碎けて粉化するという問題もあった。それゆえ、触媒としての利用が制限されていた。ところで、水素化精製は、石油留分からバナジウムなどのメタルを触媒により回収する処理と考えることもでき、この場合、メタル回収を有効に行うためには、水素化精製に使用された触媒（廃触媒）中のメタル含有量を高めることが必要となる。従来、このような視点から水素化精製触媒が検討されてこなかった。

本発明は前記従来技術の問題点を解決するために成されたものであり、その第1の目的は、水素化精製に使用した触媒を用いて、特定の反応に高い活性を示す水素化精製用触媒を製造する方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、水素化精製を通じて金属分を高効率で回収する方法を提供することにある。

本発明の第1の態様に従えば、重質油の水素化精製に使用された水素化精製触媒を原料とする触媒の製造方法であって：上記使用された水素化精製触媒を粉碎して触媒粉を得；上記得られた触媒粉を成形することを含む水素化精製に用いる触媒の製造方法が提供される。水素化精製触媒は金属堆積による触媒活性劣化が著しく、また、その金属堆積は触媒粒子の外表面に多く、中央部には少ない。そこで、水素化精製に使用した触媒（以下、廃触媒ともいう）を粉碎して、再度成形して再生触媒とすることができる。廃触媒中央部の活性劣化の少ない部分を再生触媒の外表面として用いることで、高い活性の再生触媒が得られる。

本発明の製造方法において、上記使用した水素化精製触媒がバナジウムおよびニッケルを含み、上記触媒粉をバナジウムおよびニッケルの少なくとも一方の含有量により分別することを含み得る。前記分別は篩分けまたは磁気分離により行うことができる。さらに、本発明の再生方法は、成形した触媒粉を、乾燥及び焼成することを含み得る。

さらに、本発明の製造方法による触媒が、重質油中の金属化合物の触媒内部への

拡散に有効なマクロ細孔である細孔直径50～2000nmの細孔容量が大きく、例えば、 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上になるように、かつ、機械的強度を低下させるマクロ細孔である細孔直径2000nm以上の細孔容量を少なく、例えば、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下になるように、触媒粉を調製することが望ましい。このため、再生触媒は、金属堆積容量が大きく、金属堆積による活性低下が少なく、特に脱メタル活性が高い。したがって、廃触媒から相対的に高い活性の触媒を製造し、再利用することが可能となり、かつ、触媒を再利用するため最終的な廃棄物量を低減することができる。

本発明に従えば、上記の製造方法により再生された水素化精製触媒を用いてバナジウムおよびニッケルを含む重質油を水素化脱メタルし；上記水素化脱メタルに使用した触媒からバナジウムおよびニッケルの少なくとも一方を回収することができる。バナジウムおよびニッケルの少なくとも一方は、例えば酸化焙焼法により回収し得る。

本発明の第2の態様に従えば、重質油の水素化精製に使用した水素化精製触媒から金属を回収する方法であって：上記使用した水素化精製触媒を粉砕して触媒粉を得；得られた触媒粉を、触媒粉に含まれる金属量に応じて分別し；分別された触媒粉から金属成分を回収することを含む金属回収方法が提供される。水素化精製に使用した廃触媒、特に廃触媒の外側表面には、高濃度の金属が堆積している。触媒を粉砕した後、金属含有量の多い触媒粉を分別して取り出すことにより、その触媒粉から堆積した金属を高い収率で回収することができる。実際に、廃触媒の最も外表面に鉄分は析出している。そこで、廃触媒を粉体に粉砕し、磁界との相互作用の強い鉄分を多く含む粉体を選別すると、その粉体は同時にバナジウム分およびニッケル分を多く含んでいる。したがって、粉砕した廃触媒粉体を磁気分離して、鉄分を含む粉体を選別することで、バナジウム分およびニッケル分を多く含む廃触媒を得ることができ、メタル分（金属成分）の回収効率を向上することができる。

本発明の第3の態様に従えば、水素化精製触媒であって：無機多孔質酸化物から形成された担体と；上記担体に担持された水素化活性金属成分と；触媒内に均一に分布するバナジウムとを含む水素化精製触媒が提供される。重質油の水素化精製に使用された触媒は、通常、バナジウムが含まれており、本発明の再生方法により再生された再生触媒は、バナジウムが触媒中に均一に分散されている。触媒中のバナジウム含有量における内側部に対する外側部の比率が0.8～1.2、特に0.9～1.1であることが好ましい。また、バナジウムの含有量は触媒重量に対して0.2～10重量%が望ましい。

本発明の水素化精製触媒の水素化活性金属が、モリブデンおよびタングステンの少なくとも一種と、ニッケルおよびコバルトの少なくとも一種を含み得る。水素化精製触媒は、細孔直径50～2000nmの細孔容量が0.2cm³/g以上、細孔直径2000nm以上の細孔容量が0.1cm³/g以下にし得る。これにより、機械的強度に優れた再生触媒を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に従う再生触媒の製造方法の具体例を説明するフローチャートである。

図2は、本発明に従う再生触媒の製造方法における磁気分別に用いられる装置の概略図である。

発明を実施する最良の形態

[廃触媒]

本明細書において、「廃触媒」とは、重質油の水素化精製に使用した水素化精製

触媒であり、活性の低下した触媒を意味する。脱硫活性などの水素化精製活性が、所定温度での新触媒の反応速度定数を100%として、該所定温度での反応速度定数が80%以下、特に50%以下に低下したものを廃触媒として用いる。ここで、脱硫反応は2次式を仮定し、脱金属反応は1次式を仮定した上で反応速度定数を求めるものとする。また、水素化精製に伴い、ニッケルおよびバナジウムが合計金属重量で1~30重量%、特に2~25重量%、さらには3~20重量%堆積した廃触媒を用いることが好ましい。

水素化精製に使用した触媒は、特に水素化脱硫に使用した触媒が望ましい。これは、脱メタルに使用した触媒は内部に比較的多くの金属が堆積しているのに対して、脱硫に使用した触媒ではその内部における金属の堆積が比較的少なく、内部の活性も比較的高いからである。水素化精製触媒としては、アルミナを主成分とした担体に水素化活性金属成分が担持された触媒が好ましく用いられる。

水素化精製触媒は、アルミナが触媒重量に対し60%以上、特に75%以上含有されていることが好ましい。このアルミナは、擬ペーマイトを450~850℃で焼成したもの（通常は γ -アルミナ）が好ましい。この触媒は、アルミナ以外にシリカ-アルミナ、ゼオライト、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、リンまたはその他の複合酸化物を含んでもよい。

水素化精製触媒に担持されている水素化活性金属成分としては、第6族、第8族、第9族及び第10族元素、特にモリブデン、タングステン、ニッケル、コバルトの中から1種、あるいは2種以上組み合わせて用いることが好ましい。これらの元素は、触媒中に金属、酸化物あるいは硫化物状態で含有させることが好ましい。これらの元素の含有量は、金属重量の合計として触媒中に0.1~20重量%の範囲、特に1~15重量%の範囲、さらには5~12重量%の範囲が好ましい。リンおよび/またはホウ素の化合物（通常は、酸化物の形態）を触媒中に元素重量として0.1~20重量%、特に0.2~5重量%を担持させる、または、担体

へ加えることができ、これにより、触媒活性を向上させることができる。

触媒に水素化活性金属成分を担持させる方法としては、担持法、練り込み法などを用いることができる。水素化活性金属成分を担持する方法としては、通常用いられる含浸法、例えば、ポアフィリング (pore-filling) 法、加熱含浸法、真空含浸法、浸漬法などの公知の手法を用いることができる。金属成分を含浸した後、80～200℃の温度で10分～24時間乾燥し、400～600℃、特に、450～550℃の温度で15分～10時間焼成することが好ましい。練り込み法としては、水素化活性金属成分をあらかじめ原料粉体に含ませておいてもよい、原料粉体とともに混練して練り込んでもよい。

水素化精製触媒の細孔性状として、細孔容積は $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、特に $0.5 \sim 1.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、さらには $0.6 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ が好ましい。なお、ここでいう細孔容積の値は、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値として測定できる。また、細孔直径2～60 nmの細孔分布における中央細孔直径が6～30 nm（または、6～20 nm）、特に8～15 nm、さらには8～12 nmであり、比表面積が $100 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $150 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。中央細孔直径は、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値を細孔容積 (V) として、BJH法によって算出された細孔容積と細孔直径との関係から、細孔直径の大きい側からの累積細孔容積が細孔容積の半分 ($V/2$) となる細孔直径として測定することができる。窒素吸着法により細孔直径約2～60 nmの細孔分布を測定することができる。なお、BJH法は、Journal of the American Chemical Society, vol. 73, p.373- (1951)に開示されている。また、窒素吸着法の測定範囲を超える細孔容積については水銀圧入法を用いることができる。水銀圧入法による測定は、水銀の接触角度 140° 、表面張力 480 dyne/cm とし、 $2 \sim 4225 \text{ kg/cm}^2$ ($30.4 \sim 60$

000psia)の範囲で行った。

水素化精製は、炭化水素油を水素とともに水素化精製触媒と接触させて、硫黄分などの不純物を低減させる処理である。原料油中に含まれる硫黄分は、水素化精製処理により、通常、50%以上、特には70%以上が除去される。好ましい反応条件は、反応温度300～450℃、水素分圧3～25MPa、液空間速度0.1～10hr⁻¹、水素対炭化水素油の比である水素油比100～4000L/Lであり、より好ましくは、反応温度320～430℃、水素分圧8～20MPa、液空間速度0.15～2.0hr⁻¹、水素油比300～1500L/Lである。なお、水素化精製としては、水素化脱硫、水素化脱窒素、水素化脱メタルなどの処理が挙げられる。

水素化精製の対象となる重質油は、沸点が350℃以上の留分を主成分とする、好ましくは沸点350℃以上の留分を30%以上、特には50%以上含む留分である。このような重質油としては、原油、タールサンド、シェールオイルあるいは石炭液化油等を常圧蒸留または減圧蒸留することにより得られる各種の重質留分や残渣油、あるいはこれらに分解、異性化、改質、溶剤抽出等の処理を行った留分を例示することができる。

[再生粉]

本発明では、廃触媒を粉砕して触媒粉（以下、適宜、再生粉という）を得る。廃触媒の粉砕は、ボールミル、ローラミル、ジェットミル、パルペライザーなど公知の装置を用いて行うことができる。粉砕は、廃触媒の粉砕により得られる再生粉の平均粒子直径が800μm以下、好ましくは50～600μm、特には100～500μmになるように行う。ここでいう平均粒子直径とは、一般の湿式のレーザー光散乱法で測定されるメジアン直径である。

再生粉を金属、特にはバナジウム、ニッケルの含有量により分別する。分別前の

バナジウム、ニッケルの含有量よりも含有量の少ない再生粉を用いて後述の再生触媒を製造する。分別前のバナジウム、ニッケル含有量よりもバナジウム、ニッケル含有量の多い再生粉からは金属を回収することが好ましい。再生粉の比重、磁力との相互作用、形状、色彩、溶媒との相互反応などを利用して金属含有量により分別することができる。分別方法の具体例としては、浮遊選別、形状選別、色彩選別、流体分級、薄流選別、磁気分離、振動篩などをあげることができる。

特には粒子径による分別、具体的には目開き100～400 μ mの篩による分別、または、磁力による分別、具体的には2,000～50,000ガウス特には5,000～20,000ガウスの磁束密度による分別が好ましい。磁気分離の装置としては、高勾配磁気分離機、ドラム型磁気分離機などを用いることができる。磁気分離を行なう場合には、再生粉に鉄を0.3～10重量%、特には0.5～5重量%含有していることが好ましい。これは水素化精製対象の重質油に鉄が含まれていれば水素化精製により堆積するし、重質油に含まれていない場合は鉄分を含む重質油を水素化精製するなどの鉄分を堆積させる処理を行えばよい。鉄が酸化鉄（フェライト）の状態で存在した方が、磁気分離しやすくなるため、磁気分離工程以前に酸化雰囲気中で熱処理されていることが好ましい。

なお、上記のような分離方法を組み合わせて用いてもよい。この分別により、比較的金属含有量の少ない再生粉が得られる。

廃触媒の粉碎の前または／および後で廃触媒に含まれる炭化水素分、コーク分、メタル分などを除くための前処理を行うこともできる。特に、炭化水素分、コーク分を取り除くために、窒素などの不活性雰囲気中で熱処理した後、空气中などの酸化雰囲気中または燃焼ガスと空気の混合ガス中で熱処理することが好ましい。この熱処理の条件としては、温度300～600℃（または250～600℃）、特には350～550℃（または300～550℃）で1～12時間（または1～24時間）、特には2～6時間（または2～12時間）が好ましい。

[金属の回収]

比較的金属含有量の多い再生粉からニッケル、バナジウムを回収することができる。回収は、酸化焙焼法、オートクレーブ法、ソーダ焙焼法、全溶解法などの方法で行うことができる。分離された廃触媒粉体のメタル含有量は、廃触媒のメタル含有量の1.2～5倍、特には1.5～3倍となるので、効率的に金属を回収することができる。

[再生触媒の製造]

上述の再生粉を成形することで再生触媒を製造する。成形のための再生粉の好ましい平均粒子直径は300 μm 以下、特には200 μm 以下、さらには1～150 μm 、より好ましくは5～100 μm である。再生粉が好ましい平均粒径よりも大きい場合、必要に応じて、ボールミル、ローラミル、ジェットミル、パルペライザーなど公知の装置を用いて粉碎を行なう。

再生粉として、細孔容積が0.4 cm^3/g 以上かつ平均粒子直径1 μm 以上の粉体を用いることが好ましい。再生粉の細孔容積が0.3 cm^3/g 、好ましくは、0.4 cm^3/g に満たない場合には、再生触媒の細孔直径50nm以下の細孔容積が少なくなるため、メタル堆積量が少なくなる。平均粒子直径が1 μm に満たない場合には、再生触媒の細孔直径50～2000nmの細孔容積が少なくなるため、脱メタル活性が低下する。平均粒子直径が300 μm を超える場合には、再生触媒の細孔直径2000nm以上の細孔容積が大きくなるため、再生触媒の機械的強度が低下する。

再生粉の成形方法は、特に限定されるものではなく、例えば、再生粉に水、有機溶媒などを加えてペースト状または粘土状として成形することができる。この成形は、押し出し成形、加圧成形、加工シートへの塗布などで行うことができる。成形後に、乾燥および必要に応じて焼成することで成形された再生触媒を得ることができる。ゲル状またはスラリー状とした再生粉体をスプレードライなどで乾燥気体中

に分散させて乾燥させることで、球状に成形することもできる。さらに、ソル状またはスラリー状とした再生粉体を液中で球状に成形することもできる。また、再生粉体をそのまま成形する成形方法としては、再生粉体に必要に応じて成形助剤を加えて、錠剤機により加圧成形する方法や、転動造粒により成形する方法がある。

成形時に行う再生粉と液体との混合は、一般に触媒調製に用いられている混合機、混練機などにより行うことができる。上述の再生粉に水を加えて投入し、攪拌羽根で混合する方法が好ましく用いられる。通常、この際には液体として水を加えるが、加える液体としては、アルコールやケトンなどの有機化合物でもよい。また、硝酸、酢酸、蟻酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、界面活性剤、活性成分等を加えて混合してもよく、特に水溶性セルロースエーテルなどの有機化合物からなる成形助剤を再生粉に対して0.1～7重量%、特に0.2～5重量%、さらに特に0.5～3重量%加えることが好ましい。再生粉以外の他の材料として、強度向上のため擬ベーマイト粉などの含水アルミナ粉などを添加することもできるが、再生粉を主成分とすることが好ましく、再生触媒の重量に占める再生粉の割合は、70重量%以上、特に80重量%以上、さらには95重量%以上が好ましい。

成形は、プランジャー式押出機、スクリー式押出機などの装置を用いて、容易にペレット状、ハニカム状などの形状とすることができる。通常、直径0.5～6mmの球状、円柱状、円筒状、もしくは、断面が三葉または四葉の柱状などの形状が用いられる。成形した後、常温～150℃で、特に100～140℃で乾燥した後、350～900℃（または350～700℃で）0.5時間以上、特に400～850℃（または400～650℃）で0.5～5時間焼成することが好ましい。

この再生触媒には、廃触媒に担持されていた水素化活性金属成分が含まれることとなるため、再生触媒製造時に水素化活性金属を担持しなくても十分な触媒活性を

発揮することができる。必要に応じて、水素化活性金属成分、リンおよび／またはホウ素をさらに担持することもできる。この場合の金属成分、担持方法は、水素化精製触媒と同様に行うことができる。

こうして得られた再生触媒の細孔性状としては、細孔直径50～2000nmの細孔容量が0.15cm³/g以上、好ましくは0.20cm³/g以上；細孔直径50～1000nmの細孔容量が0.10cm³/g以上、好ましくは0.15cm³/g以上；また、細孔直径2000nm以上の細孔容量が0.1cm³/g以下、好ましくは0.05cm³/g以下である。この細孔直径50nm以上の細孔容量は、水銀圧入法により、圧力範囲2～4225kg/cm²において、水銀の接触角を140°、表面張力を480dyn/cmとして測定することができる。また、細孔直径2～60nmの細孔分布における中央細孔直径が6～20nm、特に8～15nm、さらに好ましくは8～10nmであり、比表面積が100～350m²/g、特に150～200m²/gであることが好ましい。中央細孔径は窒素吸着法により測定でき、細孔直径50nm以下の細孔容量は、窒素吸着法により、窒素ガスの脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素ガスの吸着量を液体として換算した体積の値として測定できる。細孔直径50nm以下の細孔容量と細孔直径50nm以上の細孔容量を合計した値である全細孔容積は、0.5cm³/g以上、特に0.6～1.1cm³/gが好ましい。

再生触媒は、金属成分としてモリブデンおよび／またはタングステン、ニッケルおよび／またはコバルトを含むことが好ましい。再生粉にはバナジウムが残るので、再生触媒にもバナジウムが含まれることになる。モリブデンおよび／またはタングステンの含有量は、1～20重量%、特に2～10重量%であり、ニッケルおよび／またはコバルトの含有量は、0.5～10重量%、特に1～5重量%であり、バナジウムの含有量は、0.2～10重量%、特に0.5～5重量%である。

この触媒は、触媒粒子内での金属成分の分布が実質的に均一である。金属成分の

分布が実質的に均一であることは、具体的には、以下のような方法で検証することができる。触媒粒子（ペレット）の断面において、触媒の中心を通る触媒の外表面間の直線上に複数の測定点を定め、各測定点において金属成分濃度を測定する（線分析）。その一直線上の測定点において、触媒の中心と触媒の外表面との間の長さ R に対して、触媒の中心からその半分の長さ $R/2$ の範囲内にある測定点を触媒の内側部と定め、触媒の外表面から長さ $R/2$ の範囲内にある測定点を触媒の外側部と定めるとき、触媒の内側部の測定点における金属成分濃度の平均に対する触媒の外側部の測定点における金属成分濃度の平均の比率から金属成分の分布が均一であるかどうか分かる。その比率が 1 であれば金属成分の分布は完全に均一であるとみなすことができる。本発明においては、その比率が 0.8 以上かつ 1.2 以下であること、特には 0.9 以上かつ 1.1 以下であることが好ましく、このような比率であれば、触媒粒子内での金属成分の分布が実質的に均一であるとみなすことができる。

なお、本明細書において、用語「触媒の中心」とは、触媒内に含まれ、触媒の外表面から最も遠い点または最も遠い点の集合体をいう。触媒を、回転対称の形状に近似することができる場合には、用語「触媒の中心」とは、対称軸に垂直な断面において、触媒内に含まれ且つ触媒の外表面から最も遠い点またはその集合体をいう。例えば、触媒粒子が球状の場合は、触媒の中心は球の中心を示す。円柱状触媒の場合は、触媒の中心は、回転軸上に存在し且つ外表面から最も遠い点の集合体を意味する。管状触媒の場合は、触媒の中心は管の中心軸上に存在し且つ外表面から最も遠い点の集合体を意味する。触媒が三葉型または四葉型である場合には、外表面から最も遠い点は、三葉または四葉の葉の重なり度合いにより異なる。すなわち、三葉または四葉の葉の重なり度合いが少ないときは、外表面から最も遠い点はそれぞれの葉の中心位置となる。三葉または四葉の葉の重なり度合いが大きくなると外表面から最も遠い点は三葉型または四葉型触媒の回転軸上に位置することになる。三葉型触媒のような奇数の葉数を持つ形状で、なおかつ触媒の中心が回転軸上に位

置する場合、触媒の中心を通る触媒の外表面間の直線において、触媒の中心と触媒の外表面との間の長さが触媒の中心を挟んで異なることがあり、このときは、異なる各々の触媒の中心と触媒の外表面との長さを基準として触媒の内側部と触媒の外側部を規定する。

前述の金属成分濃度の線分析は、微小領域に含まれる元素の定量分析に適した分析法を用いることができ、例えば、EPMA、オージェ電子分光法、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いることができる。なお、分析の対象となる断面は、触媒粒子(ペレット)が中空部を含まず、回転対称の形状に近似できる場合には、その対称軸に垂直な断面であり、対称軸が断面の中心となる。

[水素化脱メタル]

上述の再生触媒は重質油の水素化精製、特に水素化脱メタルの触媒として好ましく用いられる。水素化脱メタルは、バナジウムおよびニッケルを合計の金属元素分として45ppm以上含む重質油を水素とともに触媒と接触させて、重質油中のメタル分含有量を低減させる処理である。再生触媒の金属堆積許容量は、30重量%以上、特に50~150重量%となる。金属堆積許容量は、水素化精製により触媒にメタル分が堆積し、活性が低下してバナジウムおよびニッケルの脱メタル率が50%となった時点のニッケルおよびバナジウムの堆積量であり、初期触媒重量に対する堆積したバナジウムおよびニッケル金属元素重量として定義される。

水素化脱メタルの好ましい反応条件は、反応温度300~450℃、水素分圧3~25MPa、液空間速度0.1~10hr⁻¹、水素対重質油の比100~4000L/L、より好ましくは反応温度320~430℃、水素分圧8~25MPa、液空間速度0.15~2.0hr⁻¹、水素対重質油の比300~1500L/Lである。反応器は、通常、固定床の触媒層が好ましく用いられるが、移動床などを用いることもできる。なお、水素化脱メタル時には、水素化脱窒素、水素化脱硫が付随的に進行する場合もある。水素化脱メタルの対象となる重質油は、沸点が350℃

以上の留分を主成分とし、好ましくは沸点350℃以上の留分を50%以上、特に70%以上含む留分の炭化水素油である。バナジウムおよびニッケルを合計の金属元素分として100ppm以上、さらには300ppm以上含む重質油の水素化脱メタルも可能である。

[金属の回収]

上述の脱メタル処理を行い、ニッケルまたはバナジウムが再生触媒の脱メタル反応開始時の重量に対し合計金属重量で20重量%以上、好ましくは30重量%以上堆積した脱メタル廃触媒からニッケル、バナジウムを回収する。回収は、酸化焙焼法、オートクレーブ法、ソーダ焙焼法、全溶解法などの方法で行うことができる。

実施例

以下、実施例に基づき本発明を説明するが、本発明はこの実施例により限定して解釈されるものではない。

[脱硫触媒]

擬ベーマイト粉体を混練し、円柱状1/12インチと四葉柱状1/22インチの形状に成形し、600℃で1時間焼成してγ-アルミナ担体とし、モリブデン酸アンモニウム水溶液、硝酸ニッケル水溶液をそれぞれ含浸し、130℃で20時間乾燥後、450℃で0.5時間焼成し、形状の異なる2種類の脱硫触媒を得た。得られた円柱状1/12インチの脱硫触媒（以下、円柱状脱硫触媒という）と四葉柱状1/22インチの脱硫触媒（以下、四葉柱状脱硫触媒という）の組成、性状を表1に示す。なお、ここでいう比表面積は、窒素の吸着を利用したBET法で測定され、細孔容積は窒素の脱離過程における相対圧0.967の条件で得られる窒素の吸着量を液体として換算した体積の値として測定される。この細孔容積は、細孔直径50nm以下の範囲の細孔の容積に相当する。

表 1

		円柱状脱硫触媒	四葉柱状脱硫触媒
運転前 の新触媒	モリブデン (金属重量%)	8. 0	8. 2
	ニッケル (金属重量%)	2. 2	2. 3
	アルミナ (重量%)	8 5	8 5
	比表面積 (m^2/g)	2 3 2	2 3 1
	細孔容積 (cm^3/g)	0. 6 1	0. 6 0
	中央細孔直径 (nm)	9. 1	8. 9
廃触媒 への 堆積量	ニッケル (金属重量%)	4. 5	2. 9
	バナジウム (金属重量%)	1 0. 4	7. 5
	鉄 (金属重量%)	1. 9	2. 1

[水素化脱硫]

上記の脱硫触媒は、株式会社ジャパンエナジー水島製油所に設置された重油脱硫装置の反応塔に充填された。重油脱硫装置の反応塔は、36容量%の上流触媒層と64容量%の下流触媒層に分けられ、上記の2種類の脱硫触媒は下流触媒層に充填された。充填後、397日間、表2に示す平均性状の原料油を用い、表3に示す反応条件で運転が行われた。本装置での、運転開始時、運転期間を通じた平均および運転終了時の転化率は、表4の通りであった。

表 2

原料油	中東系原油の減圧残渣油
10%留出温度 (°C)	490
30%留出温度 (°C)	554
50%留出温度 (°C)	629
比重	1. 045
硫黄 (重量%)	5. 13
バナジウム (重量ppm)	110
ニッケル (重量ppm)	38
鉄 (重量ppm)	11

表 3

平均反応圧力 (MPa)	13.8
平均水素油比 (L/L)	1050
平均反応温度 (°C)	379
上流触媒層での平均液空間速度 (hr^{-1})	0.36
下流触媒層での平均液空間速度 (hr^{-1})	0.20

表 4

	開始時	平均	終了時
脱硫率 (%)	87	83	73
脱バナジウム率 (%)	79	76	66
脱ニッケル率 (%)	65	63	52
反応温度 (°C)	366	379	400

運転終了後、脱硫触媒を廃触媒として回収し、ソックスレー抽出した後に元素分析して金属堆積量を測定した。その結果を表1に示す。ここで、各金属の堆積量は、運転前の新触媒が Al_2O_3 、 MoO_3 および NiO から構成され、これらの重量の合計を新触媒の重量とし、新触媒に含まれていた Al 、 Mo 、 Ni の比が廃触媒中でも維持されるとして求めた。新触媒の Al_2O_3 、 MoO_3 および NiO の比と、廃触媒中のアルミニウム元素重量の分析結果から、その廃触媒に対応する新触媒重量が求まる。なお、ニッケルは新触媒にも含まれるので、廃触媒に含まれるニッケル元素重量から新触媒に含まれていた重量を差し引いたものをニッケル堆積量とした。

以下、得られた廃触媒を再生するプロセスを図1のフローチャートを参照しながら説明する。

[廃触媒の焼成 (S1)]

回収した廃触媒を、雰囲気炉を用いて、窒素気流下で 350°C 、2～3時間熱処理し、油分除去を行った。その後、空気気流下で 500°C 、5～15時間焼成を行い、廃触媒表面近傍のコーク分の一部除去、ならびに金属硫化物の一部酸化を行っ

た。コーク分を完全に除去したり、金属硫化物を完全に酸化したりするためには20時間以上焼成を続ける必要がある。

[廃触媒の粉碎 (S2)]

焼成した廃触媒を、表5に示すように、実施番号F20、F21、F22、F24、F28およびF32では、イカ・ジャパン社製カッターミル（形式名：MF10 BASIC S1）で3000rpmにて連続的に粉碎した。このとき、カッターミルの排出口の目開きを調節し、平均粒子直径が200～450 μ mの廃触媒の粉碎物を得た。本実施例での平均粒子直径は、日機装（株）MICROTRAC粒度分布計を用い、湿式で測定した。これは、試料を水中に分散させ、レーザー光で照射し、その前方散乱光により粒度分析を行うものである。

[篩による分離 (S3)]

実施番号F19では焼成した廃触媒の粉碎は行わず、目開き500 μ mの篩を用い、篩上を再生触媒用試料、篩下を金属回収用試料とした。実施番号F24ではカッターミルで粉碎した廃触媒を、目開き300 μ mの篩を用い、篩上を再生触媒用試料、篩下を金属回収用試料とした。廃触媒の外表面に付着・堆積した金属分は細く崩れやすいので、篩下には金属含有量の高い粉末が溜まると考えられる。

[磁力による分離]

実施番号F20、F21、F22、F28およびF32では、日本マグネチックス社（Nippon Magnetics Inc.）製の表面磁束密度10,000Gの棒磁石を用い、廃触媒の粉碎物を磁着物と未磁着物に分離し、磁着物を金属回収用試料とし、未磁着物を再生触媒用試料とした。

表 5

触媒	円柱状脱硫触媒				四葉柱状脱硫触媒		
実施番号	F 2 0	F 2 1	F 2 4	F 2 8	F 1 9	F 2 2	F 3 2
粉碎	カ ッ タ ーミル	カ ッ タ ーミル	カ ッ タ ーミル	カ ッ タ ーミル	なし	カ ッ タ ーミル	カ ッ タ ーミル
分離方法	磁力	磁力	篩	磁力	篩	磁力	磁力

〔再焼成（S4）〕

廃触媒の粉碎物を分離した再生触媒用試料および金属回収用試料は、再度、雰囲気炉を用いて、空気気流下で500℃、5～10時間焼成を行い、コーク分の除去ならびに金属硫化物の酸化を行った。表6、7に示すように、再焼成後、金属回収用試料は再生触媒用試料よりもバナジウムや鉄を多く含み、再生触媒用試料は金属回収用試料よりも比表面積、細孔容積が大きく、モリブデンを多く含んでいた。粉碎を行わなかった実施番号F19の再生触媒用試料は、他のものよりもバナジウムなどの含有量が多く、比表面積・細孔容積が少ないことがわかる。

表 6

再生触媒用試料

	円柱状脱硫触媒				四葉柱状脱硫触媒		
実施番号	F 2 0	F 2 1	F 2 4	F 2 8	F 1 9	F 2 2	F 3 2
分離比率 (重量%)	6 1	6 3	6 7	6 1	6 7	5 9	7 6
バナジウム (重量%)	3 . 9	4 . 2	5 . 1	4 . 8	6 . 7	5 . 2	4 . 8
ニッケル (重量%)	3 . 3	3 . 5	3 . 6	3 . 6	4 . 1	4 . 2	4 . 0
モリブデン (重量%)	7 . 2	6 . 3	6 . 3	6 . 8	5 . 8	6 . 0	6 . 5
鉄 (重量%)	0 . 3	0 . 3	1 . 4	0 . 3	0 . 8	0 . 3	0 . 2
比表面積 (m^2/g)	1 7 6	1 7 4	1 5 3	1 6 5	1 2 0	1 5 1	1 5 9
細孔容積 (cm^3/g)	0 . 5 3	0 . 5 1	0 . 4 5	0 . 4 9	0 . 3 7	0 . 4 5	0 . 4 6
中央細孔直径 (nm)	9 . 9	9 . 5	9 . 8	9 . 8	1 0 . 0	9 . 9	9 . 7

表 7

金属回収用試料

	円柱状脱硫触媒				四葉柱状脱硫触媒		
実施番号	F 2 0	F 2 1	F 2 4	F 2 8	F 1 9	F 2 2	F 3 2
分離比率 (重量%)	3 9	3 7	3 3	3 9	3 3	4 1	2 4
バナジウム (重量%)	7 . 7	7 . 7	6 . 8	6 . 9	7 . 5	8 . 1	7 . 5
ニッケル (重量%)	3 . 4	3 . 9	3 . 6	3 . 5	3 . 9	4 . 4	4 . 3
モリブデン (重量%)	4 . 6	5 . 1	5 . 1	4 . 9	5 . 0	5 . 2	5 . 7
鉄 (重量%)	6 . 0	5 . 7	6 . 1	7 . 3	3 . 0	2 . 3	1 . 8
比表面積 (cm^3/g)	9 9	1 0 1	1 1 2	9 3	8 0	1 0 2	1 0 5
細孔容積 (cm^3/g)	0 . 2 9	0 . 3 0	0 . 3 4	0 . 2 8	0 . 2 5	0 . 3 1	0 . 3 1
中央細孔直径 (nm)	9 . 5	9 . 5	9 . 7	9 . 9	1 0 . 3	9 . 8	9 . 9

[再生触媒の調製 (S5-S8)]

ボールミルを用いて、再生触媒用試料F28を平均粒子直径 $15\mu\text{m}$ に粉碎し(S5)、この粉碎物650gと水溶性セルロースエーテル19gに水を加えて混合し、四葉柱状(互いに直交する短軸と長軸を有する軸対称の四葉)1/20インチに成形を行い(S6)、 130°C で15時間乾燥し(S7)、空気気流下で 500°C 、1時間焼成を行い(S8)、再生触媒を得た。水銀圧入法でこの再生触媒の細孔容積を測定すると、細孔直径 $50\sim 1000\text{nm}$ の細孔容積は $0.16\text{cm}^3/\text{g}$ 、細孔直径 $50\sim 2000\text{nm}$ の細孔容積は $0.21\text{cm}^3/\text{g}$ 、細孔直径 2000nm 以上の細孔容積は $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ であった。窒素吸着法でこの再生触媒の細孔構造を測定すると、比表面積は $163\text{m}^2/\text{g}$ 、 50nm 以下の細孔容積は $0.45\text{cm}^3/\text{g}$ 、中央細孔直径は 9.6nm であった。なお、水溶性セルロースエーテルは焼成工程で酸化除去されるので、再生触媒は実質的に再生触媒用試料のみで構成される。平均粒子直径は、湿式のレーザー光散乱法で測定されるメジアン直径である。

[再生触媒の金属成分の分布]

再生触媒中の金属成分濃度の分布を前述の線分析により求めた。線分析には、EPMAを用い、加速電圧 20kV 、プローブ電流 $0.1\mu\text{A}$ 、ビーム径 $50\mu\text{m}$ 、ステップ幅 $50\mu\text{m}$ 、測定時間 $1000\text{msec}/\text{point}$ の条件で測定を行った。試料は、上記のようにして得られた四葉柱状再生触媒(F28から得られた触媒)の3つのペレット(試料No. 1~3)を用いた。これらの試料は、測定前に、エポキシ樹脂に埋め込んだ上で研磨を行い、回転軸に垂直な平滑な断面を出し、その断面にカーボン蒸着して表面処理した。回転軸上の触媒の中心を通り、触媒の中心と触媒の外表面の長さが最も長くなる直線上を走査した。結果を下記表8に示す。いずれの試料においても、表8に示したように、触媒の内側部の測定点における金属成分濃度の平均に対する触媒の外側部の測定点における金属成分濃度の平均

の比率が0.9から1.1の範囲内にあった。それゆえ、再生触媒中では、Mo、Ni及びVが均一に分布していることがわかる。

表 8

試料	金属成分	外側部の平均濃度 (count)	内側部の平均濃度 (count)	外側部／内側部
No. 1	Mo	1737	1611	1.08
	Ni	3845	3605	1.07
	V	4691	5205	0.90
No. 2	Mo	1661	1756	0.95
	Ni	4117	4054	1.02
	V	4737	4768	0.99
No. 3	Mo	1556	1439	1.08
	Ni	3329	3104	1.07
	V	4156	4449	0.93

[水素化脱メタル]

固定床反応装置（リアクター寸法：内直径25mm、長さ1000mm）に再生触媒100cm³を充填し、表9に示すボスカン原油を原料油に用い、表10の水素化処理条件で、480時間水素化脱メタル反応を行った。反応初期の脱バナジウム率は76%、脱ニッケル率は64%であり、反応終期の脱バナジウム率は61%、脱ニッケル率は52%であり、再生触媒が高い脱金属活性を有することを確認した。反応終了後、再生触媒を廃触媒として回収し、ソックスレー抽出した後に元素分析すると、再生触媒の重量に対して金属元素重量として、バナジウムが40.3重量%、ニッケルが3.3重量%堆積していた。ここで、各金属の堆積量は、反応後の廃触媒に存在する各金属の重量から、運転前の再生触媒中に含まれる各金属の重量を差し引いた値を、運転前の再生触媒に対する比率で示した。再生触媒の金属堆積許容量は、75重量%であった。

表 9

原料油	ボスカン原油
10%留出温度 (°C)	314
30%留出温度 (°C)	476
50%留出温度 (°C)	576
比重	0.998
硫黄 (重量%)	4.62
バナジウム (重量ppm)	1197
ニッケル (重量ppm)	116

表 10

反応圧力 (MPa)	14.0
水素油比 (L/L)	670
反応温度 (°C)	390
液空間速度 (hr ⁻¹)	1.0

[金属の回収]

反応終了後の再生触媒を、雰囲気炉内で、窒素気流中350°C、1時間熱処理を行うことで、油分除去を行い、次に、空気気流中450°C、4時間焙焼を行うことにより、コークの除去ならびに硫化金属の酸化を行う。焙焼物に、イオン交換水を加え、80°Cに加温した後、これに硫酸をpHが1になるように添加し、亜硫酸ナトリウムをバナジウムに対して0.8当量加え、90分攪拌した後、濾過することにより、バナジウム、ニッケルおよびモリブデンを抽出することができる。抽出後に残った沈殿物は主にアルミナであり、乾燥後、不燃物として廃棄する。なお、金属回収用の再生粉についても同様な操作で、金属回収を行うことができる(SS1)。

前記実施例において実施番号F20、F21、F22、F28およびF32では、棒磁石を用いて廃触媒の粉砕物を磁着物と未磁着物に分離したが、図2に示すようなプリー型磁気分離器（日本マグネティックス社製、高磁力プリーステンレスセパレータ）で分離することもできる。図2に示すように廃触媒粉体1は、連続的に水平に回転するベルト2の上に投入され、ベルトの回転に伴い一端に設けられた

プーリー 3 上に達する。プーリー 3 は希土類磁石でできており、ベルト 2 上に 12,000 ガウスの磁界をかけている。このため、ベルト 2 がプーリー 3 の下側に至っても鉄分の多い廃触媒粉体はベルトの表面に吸い寄せられているが、鉄分の少ない廃触媒粉体はベルト 2 上から落下する。このため、落下地点を高メタル分区域 4 と低メタル区域 5 に分け、粉体が落下する区域で磁気分離することができる。

産業上の利用可能性

本発明の触媒製造方法によれば、重質油の水素化精製に使用した触媒から、触媒活性が高く、しかも機械的な強度も十分な触媒を容易に製造することができる。それゆえ、資源の再利用に極めて有効である。また、本発明の金属回収方法を用いれば、使用済みの触媒からバナジウムなどの有価金属を安価に且つ高回収率で回収することができる。

請求の範囲

1. 重質油の水素化精製に使用された水素化精製触媒を原料とする触媒の製造方法であって：

上記使用された水素化精製触媒を粉砕して触媒粉を得；

上記得られた触媒粉を成形することを含む触媒の製造方法。

2. 上記使用した水素化精製触媒がバナジウムおよびニッケルを含み、上記触媒粉をバナジウムおよびニッケルの少なくとも一方の含有量により分別することを含む請求項1の水素化精製に用いる触媒の製造方法。

3. 前記分別を、篩分けまたは磁気分離により行う請求項2の触媒の製造方法。

4. さらに、成形した触媒粉を、乾燥及び焼成することを含む請求項1の触媒の製造方法。

5. さらに、製造された触媒が、細孔直径50～2000nmの細孔容量が0.2cm³/g以上、細孔直径2000nm以上の細孔容量が0.1cm³/g以下になるように触媒粉または触媒粉の成形体を調製することを含む請求項1～4のいずれか一項の触媒の製造方法。

6. 請求項1により製造された触媒を用いてバナジウムおよびニッケルを含む重質油を水素化脱メタルし；

上記水素化脱メタルに使用した触媒からバナジウムおよびニッケルの少なくとも一方を回収する金属回収方法。

7. 重質油の水素化精製に使用した水素化精製触媒から金属を回収する方法であって：

上記使用した水素化精製触媒を粉碎して触媒粉を得；

得られた触媒粉を、触媒粉に含まれる金属量に応じて分別し；

分別された触媒粉から金属成分を回収することを含む金属回収方法。

8. 上記使用した水素化精製触媒がバナジウムおよびニッケルを含み、上記粉碎した触媒粉をバナジウムおよびニッケルの少なくとも一方の含有量により分別する請求項7の金属回収方法。

9. 前記分別を、篩分けまたは磁気分離により行う請求項8の金属回収方法。

10. 水素化精製触媒であって：

無機多孔質酸化物から形成された担体と；

上記担体に担持された水素化活性金属成分と；

触媒内に均一に分布するバナジウムとを含む水素化精製触媒。

11. 重質油の水素化精製に用いられた触媒を原料として製造された請求項10の水素化精製触媒。

12. バナジウムの含有量が、触媒重量に対して0.2～10重量%である請求項10の水素化精製触媒。

13. 触媒断面の内側部のバナジウム含有量に対する外側部のバナジウム含有量の比率が0.8～1.2である請求項10の水素化精製触媒。

14. 細孔直径50～2000nmの細孔容量が0.2cm³/g以上、細孔直

径2000nm以上の細孔容量が $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である請求項10の水素化精製触媒。

15. 上記水素化活性金属が、モリブデンおよびタングステンの少なくとも一種と、ニッケルおよびコバルトの少なくとも一種を含む請求項10～14のいずれか一項の水素化精製触媒。

Fig. 1

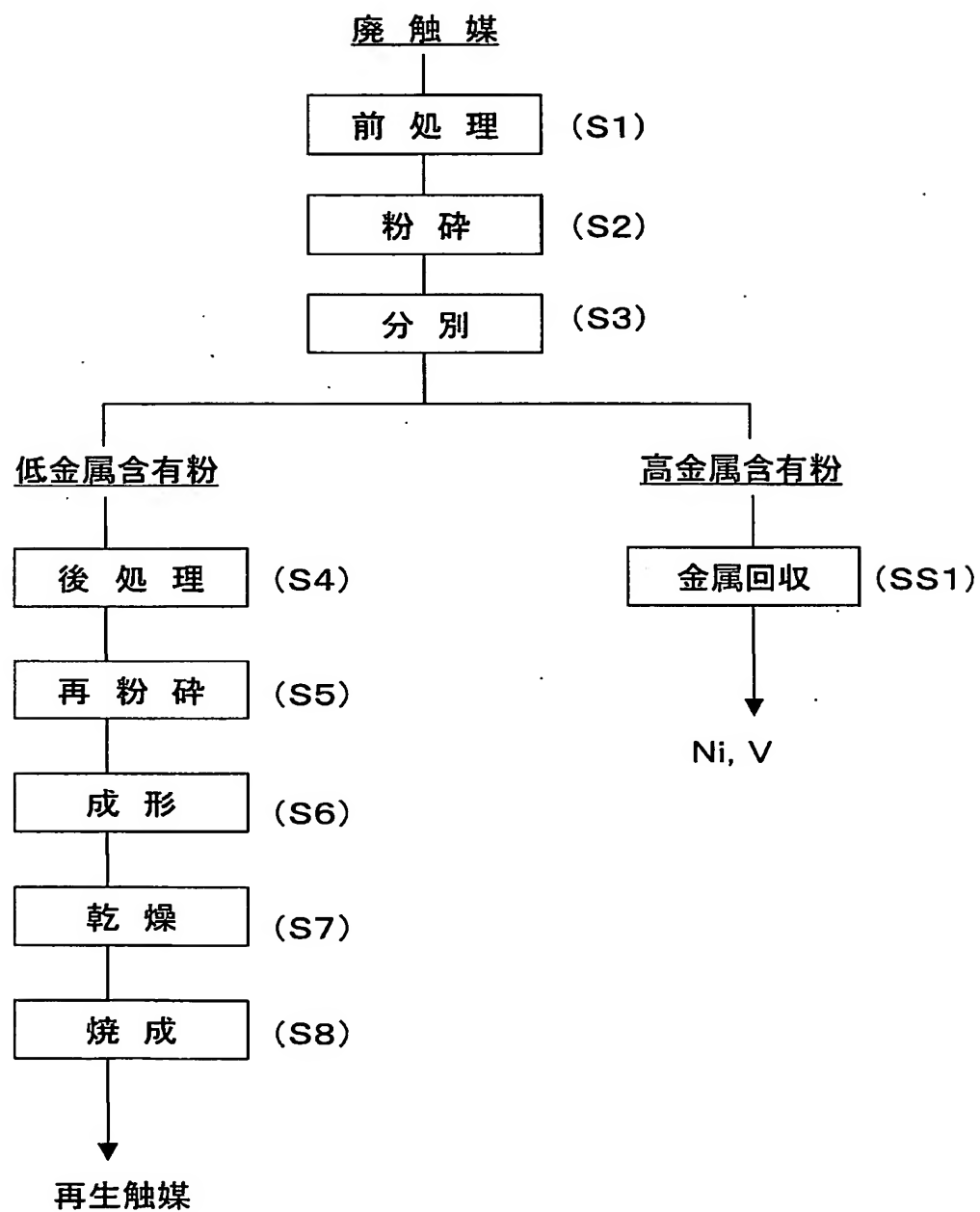
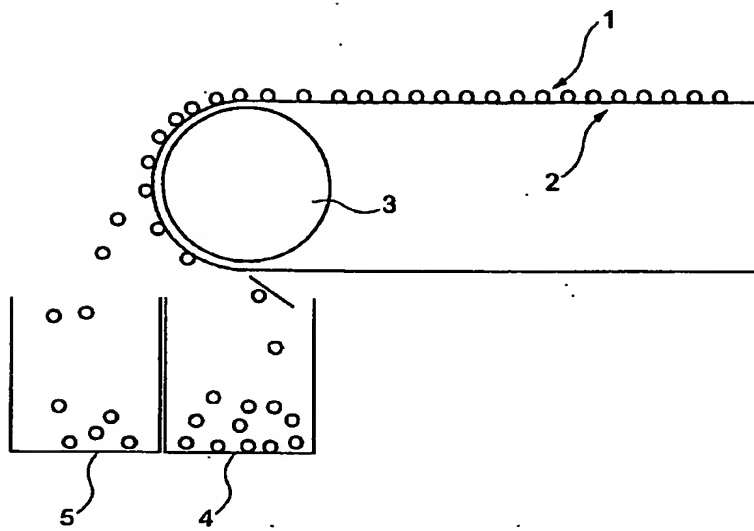


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 23/88, 38/00, C22B 7/00, 23/00, 34/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C22B 7/00, C10G 45/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS): CATALYST*RECYCLE*CRUSH* [PETROLEUM+HYDROCARBON OIL
+HEAVY OIL] (in Japanese)

WPI/L (DIALOG): CATALYS?*RECYCLE* [CRUSH+GRIND]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 52-68890 A (Chiyoda, Chem. Eng. & Constr. Co., Ltd.), 08 June, 1977 (08.06.77), Claims; working example (Family: none)	1, 4-6, 10-15 2-3, 7-9
X A	EP 770426 A1 (Akzo Nobel N.V.), 02 May, 1997 (02.05.97), Claims; working example & JP 9-173849 A Claims; working example & SG 46754 A & US 6127299 A	1, 4-6, 10-15 2-3, 7-9
A	JP 9-263843 A (Taiheiyo Kinzoku K.K.), 07 October, 1997 (07.10.97), Claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 July, 2001 (23.07.01)Date of mailing of the international search report
31 July, 2001 (31.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J 23/88, 38/00, C22B 7/00, 23/00, 34/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J 21/00-38/74, C22B 7/00, C10G 45/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : 触媒*再生*粉碎* [石油+炭化水素油+重油+重質油]
 WPIL (DIALOG) : CATALYS*RECYCLE* [CRUSH+GRIND]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 52-68890 A (千代田化工建設株式会社) 8.6月.1977 (08.06.77), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4-6, 10-15 2-3, 7-9
X A	EP 770426 A1 (Akzo Nobel N.V.) 2.5月.1997 (02.05.97), 特許請求の範囲, 実施例 & JP 9-173849 A, 特許請求の範囲, 実施例 & SG 46754 A & US 6127299 A	1, 4-6, 10-15 2-3, 7-9
A	JP 9-263843 A (大平洋金属株式会社) 7.10月.1997 (07.10.97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.07.01

国際調査報告の発送日

31.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416